

日本国特許庁 EU

PATENT OFFICE

JAPANESE GOVERNMENT

09/787106

09.10.99

REC'D 26 NOV 1999

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1998年 9月 14日

出願番号

Application Number:

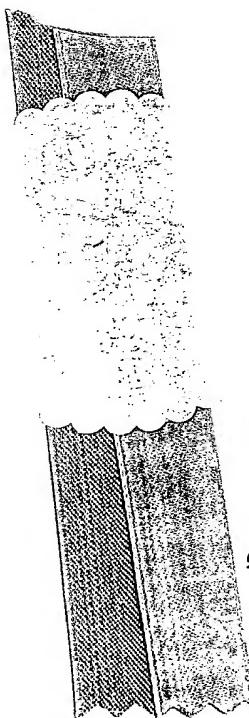
平成10年特許願第260195号

出願人

Applicant(s):

鐘淵化学工業株式会社

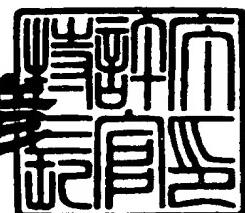
**PRIORITY
DOCUMENT**

 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
 COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)


1999年11月12日

 特許庁長官
 Commissioner,
 Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特平11-3077931

【書類名】 特許願
【整理番号】 KEN-3588
【提出日】 平成10年 9月14日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 23/26
 C08L 33/08
 C08L 33/10
【発明の名称】 硬化性組成物
【請求項の数】 13
【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘淵化学工業
 株式会社総合研究所神戸研究所内
【氏名】 北野 健一
【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘淵化学工業
 株式会社総合研究所神戸研究所内
【氏名】 中川 佳樹
【特許出願人】
【識別番号】 000000941
【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社
【代表者】 吉田 武
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 005027
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬化性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の2成分：

- (A) フェノール基を主鎖末端に少なくとも1つ有するビニル系重合体、
- (B) アルデヒド系化合物、を含有する硬化性組成物。

【請求項2】 以下の3成分：

- (A) フェノール基を主鎖末端に少なくとも1つ有するビニル系重合体、
- (B) アルデヒド系化合物、
- (C) フェノール系化合物、を含有する硬化性組成物。

【請求項3】 (A) 成分の主鎖が、ビニル系モノマーのリビングラジカル重合法により製造されるものである請求項1または2に記載の硬化性組成物。

【請求項4】 (A) 成分の主鎖が、ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合法により製造されるものである請求項1～3のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項5】 (A) 成分が以下の工程：

- (1) 原子移動ラジカル重合により末端にハロゲン原子を有するビニル系重合体を製造し、
- (2) 前記重合体の末端ハロゲンを、フェノール基を有する置換基に変換する；により得られるビニル系重合体である請求項1～4のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項6】 ビニル系重合体の主鎖は、(メタ)アクリル酸系モノマーが重合してなるものである請求項1～5のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項7】 (メタ)アクリル酸系モノマーは、(メタ)アクリル酸エステルモノマーである請求項6記載の硬化性組成物。

【請求項8】 (メタ)アクリル酸エステルモノマーは、アクリル酸エステルモノマーである請求項7記載の硬化性組成物。

【請求項9】 ビニル系重合体の主鎖は、スチレン系モノマーが重合してなるものである請求項1～5のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項10】 (A) 成分のビニル系重合体は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) の値が、1.8未満の値であることを特徴とする請求項1~9のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項11】 (A) 成分のビニル系重合体の数平均分子量が、500~100,000の範囲にあることを特徴とする請求項1~10のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項12】 請求項1~11のいずれか1項に記載の硬化性組成物より製造されるフェノール樹脂。

【請求項13】 請求項12記載のフェノール樹脂を含有する硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、末端にフェノール基を有するビニル系重合体を含有する硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、フェノール樹脂は、各種成形材料、接着剤、塗料、合板、積層品などの幅広い用途に使用されているが、これらの用途に共通する問題として、硬化物が脆いという弱点がある。

末端に架橋性官能基を有する重合体は、適当な硬化剤と組み合わせることにより架橋し、ゴム弾性に優れた硬化物を与えることが知られている。このような、官能基を末端に有する重合体の主鎖骨格としては、ポリエチレンオキシド等のポリエーテル系重合体、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレン、あるいはそれらの水素添加物等の炭化水素系重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカプロラクトン等のポリエステル系重合体等が例示され、主鎖骨格と架橋形式に基づき、様々な用途に用いられているが、イオン重合や縮重合で得られる重合体が主であり、末端に官

能基を有するビニル系重合体、特に官能基としてフェノール基を有するビニル系重合体は、ほとんど実用化されていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、前記のごとき実情に鑑み、新規なフェノール樹脂系組成物、および可とう性を有するフェノール樹脂硬化物を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は以下の構成からなるものであり、これにより上記課題が解決される。

1) 以下の2成分：

- (A) フェノール基を主鎖末端に少なくとも1つ有するビニル系重合体、
- (B) アルデヒド系化合物、を含有する硬化性組成物。

2) 以下の3成分：

- (A) フェノール基を主鎖末端に少なくとも1つ有するビニル系重合体、
- (B) アルデヒド系化合物、
- (C) フェノール系化合物、を含有する硬化性組成物。

3) (A) 成分の主鎖が、ビニル系モノマーのリビングラジカル重合法により製造される硬化性組成物。

4) (A) 成分の主鎖が、ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合法により製造される硬化性組成物。

5) (A) 成分が以下の工程：

(1) 原子移動ラジカル重合により末端にハロゲン原子を有するビニル系重合体を製造し、

(2) 前記重合体の末端ハロゲンを、フェノール基を有する置換基に変換することにより得られるビニル系重合体である硬化性組成物。

6) 上記硬化性組成物より製造されるフェノール樹脂。

7) 上記フェノール樹脂を含有する硬化性樹脂組成物。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明は、以下の(A)成分と(B)成分を縮合させることにより、レゾール型又はノボラック型のフェノール樹脂を得るものである。

(A) フェノール基を主鎖末端に少なくとも1つ有するビニル系重合体、

(B) アルデヒド系化合物、を含有する硬化性組成物である。

以下に本発明の硬化性組成物について詳述する。

(A) 成分のフェノール基を有するビニル系重合体について

本発明におけるフェノール基とは一般式(1)に示す基である。



(式中、Arは無置換の、あるいは置換基を有する芳香環である。)

フェノール基のフェノール性水酸基は、重合体にたいしてオルト位、メタ位、パラ位に存在することが可能であるが、パラ位に存在することが特に好ましい。

【0006】

フェノール基はビニル系重合体同士が架橋して硬化物を与えるという点から分子内に少なくとも1個必要であるが、1分子当たり平均1.1~4個が好ましい。また、フェノール基は分子の側鎖又は末端のいずれに存在していてもかまわないが、ゴム弾性の点からは分子鎖の末端に存在することが好ましい。

フェノール基を有するビニル系重合体の主鎖を構成するビニル系のモノマーとしては特に制約はなく、各種のものを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイリ、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル

酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸-2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸-2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なお上記表現形式で例えば(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸および／またはメタクリル酸を表す。

【0007】

上記のモノマーの中で（メタ）アクリル酸系モノマーを40重量%以上用いて合成することにより得られた（メタ）アクリル系重合体が、物性面からより好ましい。

フェノール基を少なくとも1個有するビニル系重合体の分子量分布、すなわち重量平均分子量（M_w）と数平均分子量（M_n）の比（M_w/M_n）については特に制限はない。しかし、硬化性組成物とした際の粘度を低く抑えて取扱いを容易にし、なおかつ十分な硬化物物性を得るために、分子量分布は狭いことが好ましい。分子量分布の値としては1.8未満が好ましく、より好ましくは1.7以下、さらに好ましくは1.6以下、さらに好ましくは1.5以下、さらに好ましくは1.4以下、さらに好ましくは1.3以下である。分子量分布の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（G P C）で測定するのが最も一般的である。移動相としてはクロロホルムを、カラムとしてはポリスチレンゲルカラムを用い、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。

【0008】

フェノール基を少なくとも1個有するビニル系重合体の分子量については特に制限はないが、500～100000の範囲にあるのが好ましい。分子量が500以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、1000以上であると、取り扱いが困難になる。

フェノール基を有するビニル系重合体は、種々の重合法により得ることができ、その方法は特に限定されない。しかし、モノマーの汎用性、あるいは制御の容易性の点から、ラジカル重合法が好ましい。

【0009】

ラジカル重合法は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを用いて、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合法」と末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に分類できる。

「一般的なラジカル重合法」は、簡便な方法であり本発明でも使用可能である。しかしこの方法では、特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないので、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノ

マーをかなり大量に使う必要があり、逆に少量使用ではこの特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなるという問題点がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。「制御ラジカル重合法」は、更に、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合をおこなうことにより末端に官能基を有するビニル系重合体が得られる「連鎖移動剤法」と重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体が得られる「リビングラジカル重合法」と分類することができる。

【0010】

「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であり、本発明でも使用可能であるが、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

【0011】

これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い重合体 (M_w/M_n が 1. 1 ~ 1. 5 程度) が得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量を自由にコントロールすることができる。

【0012】

従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。

なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。

【0013】

「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.)、1994年、116巻、7943頁に示されるようなコバルトポルフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュールズ (Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」 (Atom Transfer Radical Polymerization : ATRP) などがあげられる。

【0014】

「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えば Matyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報あるいはSawamotoら、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、1721頁などが挙げられる。

【0015】

重合に用いられる開始剤としては、特に限定されないが、例えば、有機ハロゲン化物、特に、活性化された有機ハロゲン化物（例えば、 α 位にハロゲンを有するエステル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロゲン化スルホニル化合物等が挙げられる。これらの化合物を開始剤として用いた場

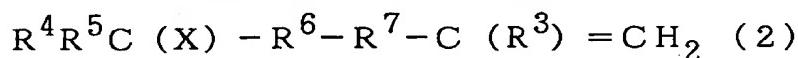
合には、重合体末端にハロゲンを有するビニル系重合体を得ることができる。この末端ハロゲンを後述の方法により変換することによって末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得ることができる。このような開始剤を具体的に例示すれば、 $C_6H_5-CH_2X$ 、 $C_6H_5-C(H)(X)CH_3$ 、 $C_6H_5-C(X)(CH_3)_2$ （式中、 C_6H_5 は、フェニル基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。）； $R^1-C(H)(X)-CO_2R^2$ 、 $R^1-C(CH_3)(X)-CO_2R^2$ 、 $R^1-C(H)(X)-C(O)R^2$ 、 $R^1-C(CH_3)(X)-C(O)R^2$ （式中、 R^1 及び R^2 は、同一若しくは異なって、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。）； $R^1-C_6H_4-SO_2X$ （式中、 R^1 は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。）等が挙げられる。

【0016】

開始剤として、重合を開始する官能基以外の官能基を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いることもできる。この場合、一方の主鎖末端には前記開始剤に含まれる官能基に由来する官能基を有し、他方の末端にはハロゲンを有する重合体が製造される。上記の官能基としてアルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、カルボキシル基等が挙げられる。

【0017】

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては限定されず、例えば、一般式(2)に示す構造を有するものが例示される。



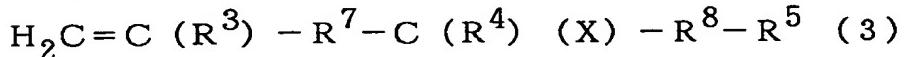
（式中、 R^3 は水素、またはメチル基、 R^4 、 R^5 は水素、または、炭素数1～20の1価のアルキル基、炭素数6～20の1価のアリール基、または炭素数7～20の1価のアラルキル、または他端において相互に連結したもの、 R^6 は、 $-C(O)O-$ （エステル基）、 $-C(O)-(ケト基)$ 、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、 R^7 は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基で1個

以上のエーテル結合を含んでいても良い、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

置換基R⁴、R⁵の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。R⁴とR⁵は他端において連結して環状骨格を形成していくてもよい。

【0018】

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式(3)で示される化合物が挙げられる。



(式中、R³、R⁴、R⁵、R⁷は上記に同じ。R⁸は、直接結合、-C(O)O- (エステル基)、-C(O)-(ケト基)、または、o-, m-, p-フェニレン基を表す。Xは上記に同じ。)

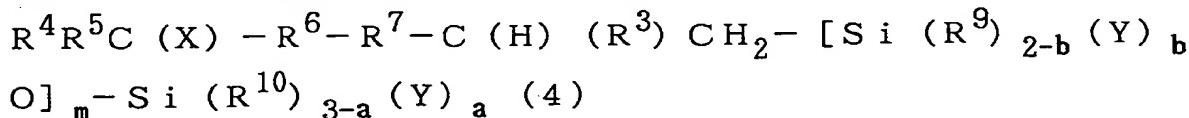
R⁷は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでいても良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、R⁸としてC(O)O基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。R⁷が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、R⁸としてはC(O)O基、C(O)基、フェニレン基が好ましい。

【0019】

アルケニル基を有するハロゲン化スルホニル化合物の具体例を挙げるならば、o-, m-, p-CH₂=CH-(CH₂)_n-C₆H₄-SO₂X、
o-, m-, p-CH₂=CH-(CH₂)_n-O-C₆H₄-SO₂X、
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)等である。

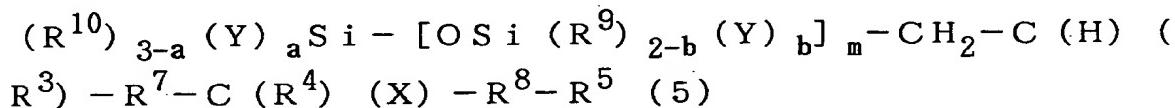
【0020】

架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に限定されず、例えば一般式(4)に示す構造を有するものが例示される。



(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 X は上記に同じ、 R^9 、 R^{10} は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または $(R')_3SiO-$ (R' は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なっていてもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^9 または R^{10} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示し、 Y が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なっていてもよい。 a は0、1、2、または3を、また、 b は0、1、または2を示す。 m は0～19の整数である。ただし、 $a + m b \geq 1$ であることを満足するものとする)

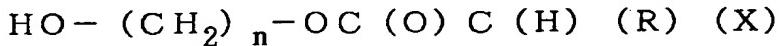
架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式(5)で示される構造を有するものが例示される。



(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 a 、 b 、 m 、 X 、 Y は上記に同じ)

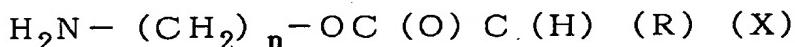
ヒドロキシル基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

【0021】



(上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 R は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、 n は1～20の整数)

アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

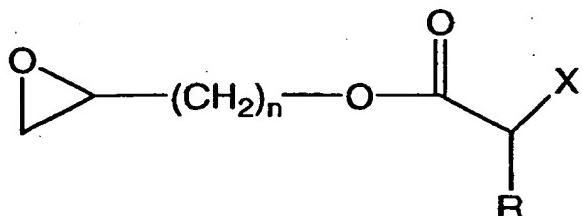


(上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 R は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、 n は1～20の整数)

エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

【0022】

【化1】



【0023】

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアルキル基、nは1～20の整数)

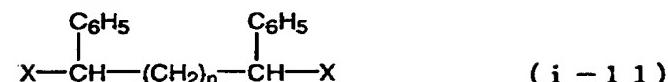
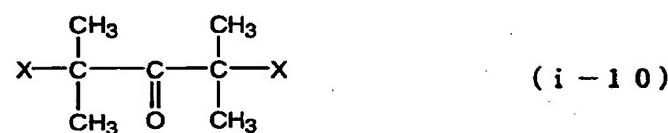
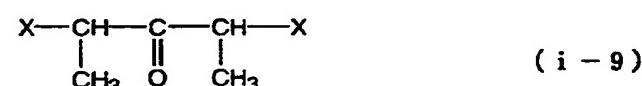
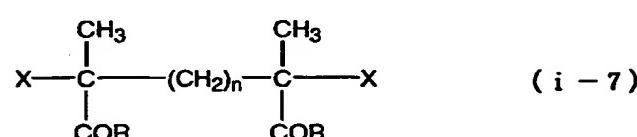
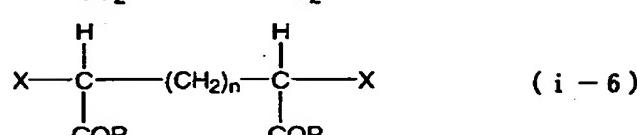
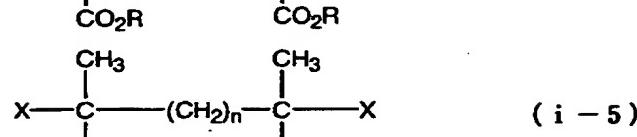
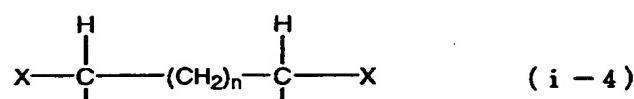
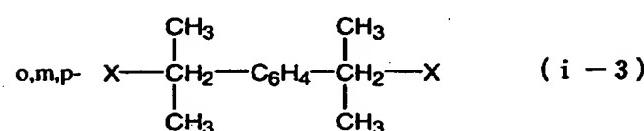
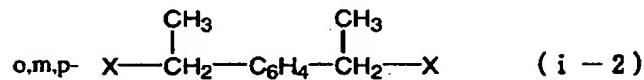
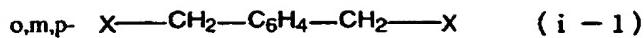
さらに、開始剤として、2つ以上の開始点を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いて重合を行うこともできる。このような場合、ハロゲンを1分子内に2つ以上有するビニル系重合体が製造される。

【0024】

上記の2つの開始点を有する開始剤を具体的に例示すれば、

【0025】

【化2】

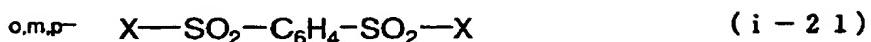
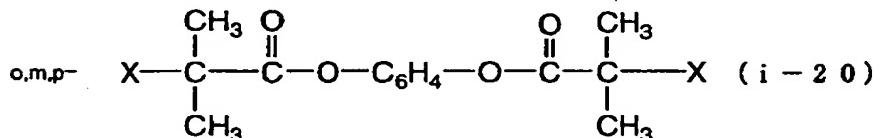
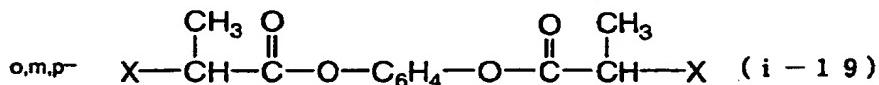
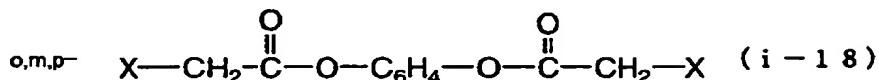
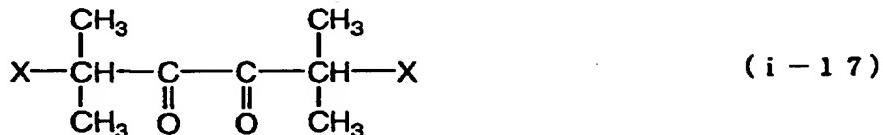
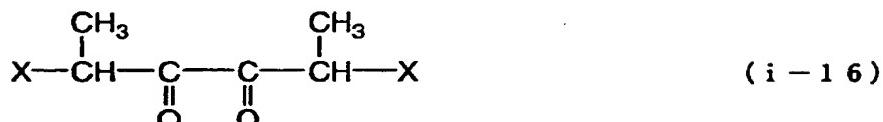
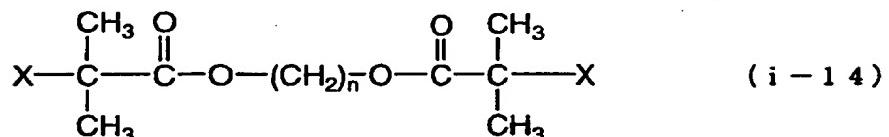
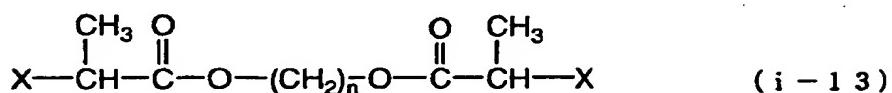
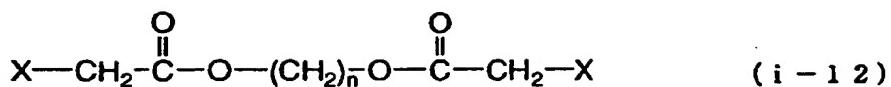


【0026】

(式中、C₆H₄は、フェニレン基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。Rは、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基を表す。nは、0～20の整数を表す。)；

【0027】

【化3】



【0028】

(式中、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。nは、0~20の整数を表す。C₆H₄は、フェニレン基を表す。) 等が挙げられる。

上記原子移動ラジカル重合の触媒として用いられる遷移金属錯体としては、周期表第7族、8族、9族、10族、11族元素を中心金属とする錯体が用いることができる。好ましいものとしては、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために $2, 2'$ -ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペニタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体($\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$)も、触媒として好適である。

【0029】

この重合において用いられるビニル系のモノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものをすべて好適に用いることができる。

上記重合反応は、無溶媒又は各種の溶媒中で行うことができる。上記溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を

混合して用いることができる。また、エマルジョン系もしくは超臨界流体CO₂を媒体とする系においても重合を行うことができる。

【0030】

重合は、0～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは、室温～150℃の範囲である。

フェノール基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、以下に例示する方法を利用して得ることが可能であるがこれらに限定されるわけではない。

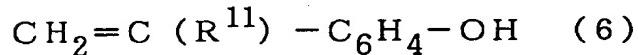
(A) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合体に直接フェノール基を導入する方法。

(B) ハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体を用いて、このハロゲンをフェノール基含有官能基に置換する方法。

【0031】

上記合成法(A)の重合体に直接フェノール基を導入する方法としては特に限定されないが、具体的には次に述べる(A-a)～(A-b)の方法などを挙げることができる。

(A-a) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、所定のビニル系モノマーとともに、下記一般式(6)等で表される一分子中に重合性のアルケニル基およびフェノール基を併せ持つ化合物をも反応させる方法。



(式中、R¹¹は水素又は炭素数1～10の有機基。)

一般式(6)に示される化合物の具体例としては、特に限定されないが、ビニルフェノールが好ましい。

【0032】

フェノール基が反応に影響を及ぼす場合には、フェノール基が適当な基で保護されていてもよい。このような化合物としては、例えばp-t-ブキシスチレン等の、アルコキシスチレン系モノマーが挙げられる。

なお、上記重合性のアルケニル基およびフェノール基を併せ持つ化合物を反応させる時期としては特に制限はないが、リビングラジカル重合において、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応さ

せるのが好ましい。

【0033】

(A-b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、重合性の低いアルケニル基およびフェノール基を併せ持つ化合物を反応させる方法

。このような化合物としては特に限定されないが、例えば、アリルフェノール、アリロキシフェノール等が挙げられる。

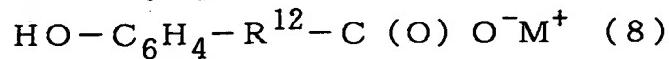
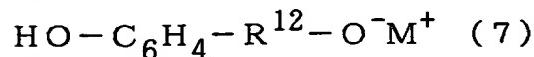
【0034】

フェノール基が反応に影響を及ぼす場合には、フェノール基が適当な基で保護されていてもよい。

上記合成法(A)の重合体に直接フェノール基を導入することによる、フェノール基を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法においては、一分子当たりに導入されるフェノール基の制御がより容易である点から(A-b)の方法が好ましい。

【0035】

上記合成法(B)におけるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体の合成法は原子移動ラジカル重合法が好ましい。この重合体のハロゲンをフェノール基含有官能基に置換する方法としては特に限定されないが、例えば、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば(7)、(8)に示されるようなオキシアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法が挙げられる。



(式中、 R^{12} は直接結合またはエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1~20の2価の有機基、 M^+ はアルカリ金属イオン又は4級アンモニウムイオン。)

使用されるオキシアニオンとしてはフェノール基含有カルボキシレートアニオンがより好ましい。

【0036】

上記一般式(7)、(8)のオキシアニオンは、その前駆体に対して塩基性化合物を作用させ、活性プロトンを引き抜くことによって得ることができる。

この前駆化合物としては例えば、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン；ヒドロキシ安息香酸等が挙げられる。

アルカリ金属イオンとしてはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンが、また、4級アンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、トリメチルベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン等が具体例として挙げられる。

【0037】

塩基性化合物としては以下のような化合物：

ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属；ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、リチウムエトキシド、ナトリウム-*tert*-ブトキシド、カリウム-*tert*-ブトキシド等の金属アルコキシド；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化物；水素化ナトリウム、水素化カリウム、メチルリチウム、エチルリチウム等の水素化物；*n*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド等の有機金属；アンモニア；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアルキルアミン；テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン等のポリアミン；ピリジン、ピコリン等のピリジン系化合物等、が挙げられる。

【0038】

塩基性化合物の使用量は前駆物質に対して当量または小過剰量用いればよく、好ましくは1～1.2当量である。

上記のオキシアニオンとして4級アンモニウム塩も使用できる。この場合、カルボン酸化合物のアルカリ金属塩であるものを調製し、これに4級アンモニウムハライドを作用させることによって得られる。4級アンモニウムハライドとして

は、テトラメチルアンモニウムハライド、テトラエチルアンモニウムハライド、トリメチルベンジルアンモニウムハライド、トリメチルドデシルアンモニウムハライド、テトラブチルアンモニウムハライド等が例示される。

【0039】

上記前駆化合物と塩基性化合物を反応させる際に用いられる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

【0040】

上述の反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成法としては、特に限定されないが、例として、ラジカル重合において特開平4-132706に示されるような、例えば四塩化炭素、塩化工チレン、四臭化炭素、臭化メチレンのようなハロゲン化物を連鎖移動剤に用いる方法（連鎖移動剤法）；反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合する方法（原子移動ラジカル重合法）；等が挙げられる。前述の2つの方法により得られる重合体はいずれも末端に炭素-ハロゲン結合を有するため、フェノール基を末端に有するビニル系重合体を得る方法として好ましいが、分子量、分子量分布等のコントロールが容易である点から、後者の原子移動ラジカル重合法がより好ましい。

(B) 成分のアルデヒド系化合物について

アルデヒド系化合物は特に限定されず、従来のフェノール樹脂の原料に使用されるアルデヒド系化合物が全て好適に使用される。具体例としては、ホルムアルデヒドが一般的であるが、ヘキサメチレンテトラミン、パラホルムアルデヒド、フルフラール、アセトアルデヒドなども使用されてよい。ホルムアルデヒドは通常、ホルマリンとして用いられる。

その他の成分について

本発明の硬化性組成は（A）成分、（B）成分を含有するものであるが、必要ならば、触媒、溶剤等を添加しても何ら問題はない。

【0041】

触媒としては従来公知なフェノール樹脂の製造に使用されるもの全てが好適に使用される。通常は無機および有機の酸、アルカリであり、具体例としては：塩酸、シュウ酸、ギ酸、酢酸、オルトリニン酸、酛酸、乳酸、硼酸、パラトルオールスルホン酸、ベンゾールスルホン酸、苛性ソーダ、苛性カリ、ヘキサメチレンテトラミン、アンモニア水、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、水酸化カルシウム等が挙げられる。

【0042】

上記縮合反応の際に、アンモニアやアミン系化合物を触媒として用いると窒素原子を含むフェノール樹脂が得られる。

溶剤としてはメタノールが一般的であるが、用途によってはキシレン、トルエン、メチルエチルケトンなどが使用されてもよい。また、これらの溶媒は単独で使用されてもよく、2種以上混合して使用されてもよい。

【0043】

また、本発明の硬化性組成物に、フェノール系化合物（（C）成分）を混合し、縮合を行ってもよい。（C）成分としては特に限定されないが、従来公知なフェノール樹脂の製造に使用されるものが全て好適に使用されてよい。具体例としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、アルキルフェノール、変性フェノール（例えばカシュー油変性フェノール、トールオイル変性フェノールなど）などのフェノール系化合物が挙げられる。（A）成分と（C）成分の混合割合を調節することによって、ゴム状の硬化物から樹脂状の硬化

物まで幅広く作成することができる。

硬化性樹脂組成物について

本発明の硬化性組成物より得られるフェノール樹脂は、これを含有する硬化性樹脂組成物とすることができます。

【0044】

本発明の硬化性樹脂組成物はゴム弾性に優れた硬化物を与えるが、従来公知なフェノール樹脂と混合して用いることにより、ゴム状の硬化物から樹脂状の硬化物まで幅広く作成することができる。混合割合は特に限定されず、フェノール樹脂硬化物の用途によって調節することができる。例えば、フェノール樹脂硬化物の耐衝撃性、可とう性、強靭性、剥離強度などを改善する場合は、従来公知なフェノール樹脂に対して本発明のフェノール樹脂を少量添加すればよい。また、本発明の硬化性組成物より得られるフェノール樹脂硬化物の強度を改善する場合は、逆に本発明のフェノール樹脂に対して従来公知なフェノール樹脂を少量添加すればよい。

【0045】

従来公知なフェノール樹脂の具体例としては、フェノール、クレゾール、キシリノール、レゾルシノール、アルキルフェノール、変性フェノール（例えばカシューオイル変性フェノール、トールオイル変性フェノールなど）などのフェノール系化合物とホルマリン、パラホルムアルデヒドなどのアルデヒド系化合物との縮合反応により得られるレゾール型又はノボラック型のフェノール樹脂、あるいは前記フェノール系化合物とアルデヒドとの反応の際に、アンモニアやアミン系化合物を触媒として縮合させて得られる窒素原子を含むフェノール樹脂などが挙げられ、これらを単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

本発明の硬化性樹脂組成物は、各種フィラー、可塑剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、顔料、発泡剤などが必要に応じて添加されてよい。

【0046】

例えば添加剤としてフィラーを使用する場合には、木粉、パルプ、木綿チップ、アスベスト、ガラス纖維、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、ケイソウ土、白土などフェノール樹脂に一般に使用されているフィラー類が好適に

使用されてよい。また、その他のフィラーであるヒュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、カーボンブラック、炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、炭酸マグネシムなどを使用してもよい。これらのフィラーは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いててもよい。

【0047】

なお、フェノール樹脂としてノボラック型のものを使用する場合には、硬化に際してアルデヒドやヘキサメチレンテトラミンなどの硬化剤を使用することが好ましい。

硬化物の性状は、上述の硬化性組成物の(A)成分であるビニル系重合体の主鎖骨格や分子量にも依存し、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

【0048】

硬化性樹脂組成物の成形方法には特に限定はないが、硬化物がゴム状を示す場合には、ゴム系液状ポリマーの成形で通常使用されている方法などで成形することが好ましい。このような方法で成形すると強度などの改善された接着剤、シール材、ゴム成形品、ゴム状発泡体などが得られる。一方、硬化物が樹脂状を示す場合には、圧縮成形法、トランスファー成形法、射出成形法などのフェノール樹脂の成形法として一般的に用いられている方法で成形することが好ましい。

【0049】

本発明の硬化性組成物の具体的な用途を挙げるならば、シーリング材、接着剤、粘着材、弹性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガスケット、合板、積層品、各種成形材料、人工大理石、銅張積層板、強化木、フェノール樹脂系フォーム、ファイバーボード又はパーティクルボード用の結合剤、シェルモールド用粘結剤、ブレーキライニング用結合剤、ガラス繊維用結合剤等である。

【0050】

【発明の効果】

本発明によれば、主鎖末端にフェノール基を高い比率で有するビニル系重合体、アルデヒド系化合物を含有する硬化性組成物は、ゴム弾性などの優れた特性を

有するフェノール樹脂硬化物を与える。

また、従来公知なフェノール樹脂に、本発明のフェノール樹脂を混合することにより、フェノール樹脂の問題点である脆さを改善することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 新規なフェノール樹脂系組成物、および可とう性を有するフェノール樹脂硬化物を提供することである。

【解決手段】 以下の2成分：

(A) 少なくとも1つの主鎖末端にフェノール基を有するビニル系重合体、(B) アルデヒド系化合物、を含有する硬化性組成物から製造されるフェノール樹脂を用いることにより可とう性を有するフェノール樹脂硬化物を得る。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】 申請人
【識別番号】 000000941
【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

出願人履歴情報

識別番号 [00000941]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏 名 鐘淵化学工業株式会社